

学校编码: 10384  
学号: 19820101152833

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_  
UDC\_\_\_\_\_

廈門大學

硕士学位论文

MBE 外延 ZnO 薄膜晶体质量的提升及其  
能带工程的研究

Crystal quality improvement and the study of band  
engineering of ZnO grown by MBE system

王 朋

指导教师姓名: 詹 华 瀚 副 教 授

专 业 名 称: 凝 聚 态 物 理

论文提交日期: 2013 年 05 月

论文答辩时间: 2013 年 06 月

学位授予日期: 2013 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2013 年 06 月

# 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

☐ 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

☐ 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

## 摘 要

我们利用分子束外延(MBE)在Si(100)衬底上生长ZnO薄膜, 为消除ZnO与Si衬底材料之间由于热胀系数不同所造成的薄膜裂痕, 生长的温度设定为室温。由于Si(100)衬底表面与ZnO材料之间存在对称结构、晶格常数、电荷平衡方面的不匹配, 导致外延的ZnO薄膜难以得到较高的晶体质量。为了解决和改善这方面的问题, 我们在外延ZnO薄膜之前对Si衬底的表面分别进行了Mg沉积、Zn沉积、氧化以及氮化四种预处理。为进一步探究各种预处理对改善ZnO晶体质量的影响, 我们分别利用X射线衍射(XRD)、光致发光谱(PL)以及原子力显微镜(AFM)对ZnO薄膜的晶体结构、光学特性、表面形貌进行测试, 并对测试结果做出系统比较。通过与无预处理样品的比较和分析, 发现Mg沉积预处理给ZnO薄膜引入额外的压应力, 而其他三种预处理都对无预处理样品存在的张应力有缓解作用, 其中氮化预处理的效果最为明显。由XRD相应衍射峰的强度对比也发现, 氮化预处理明显提高了ZnO薄膜的晶体结构质量。在PL测试中, 经过Mg沉积, Zn沉积和氧化预处理的样品几乎没有带边发光峰出现, 表明了这三种预处理降低了晶体质量, 引入了过多的非辐射复合缺陷中心。对于经过氮化预处理的样品出现比无预处理样品更加强的发光峰并且有明显的峰位蓝移, 这都表明了晶体质量的显著提高。在表面形貌方面, 经过氮化预处理的样品表面晶粒大小和形状更加均匀, 并且表面粗糙度(RMS)也有明显的降低。而其他预处理在对面形貌的影响不明显。从各个方面综合分析, 氮化预处理对于Si衬底外延ZnO薄膜的结构特性、光学性质、表面形貌方面都表现出显著的改善作用。

对于不同预处理对ZnO薄膜性质所产生各异影响, 我们从界面组分结构和界面电荷平衡两个方面进行了阐释。我们利用俄歇电子能谱AES深度分析对ZnO/Si生长界面的组分构成进行测量。观察发现, 由于生长初期氧原子的扩散成键使各个样品的衬底界面处均不同程度的形成非晶SiO<sub>2</sub>层。然而对比发现, 对应不同预处理的样品所形成的界面层厚度有明显的不同, 其中氮化预处理对于抑制Si衬底表面氧化, 减小界面非晶SiO<sub>2</sub>的厚度的作用最为显著。这为后续ZnO的外延提供了更好的界面, 从而解释了氮化预处理显著改善ZnO薄膜晶体质量的现象。从衬底界面处的键合模型分析我们同样可以得出, 氮化预处理很好的衔接了Si衬底到

ZnO的外延生长使界面处于电荷平衡状态，进一步减少了界面不匹配对ZnO的生长所造成的不利影响。随后我们进一步探究了不同氮化预处理时间对ZnO薄膜质量的影响。通过对样品进行XRD、PL、AFM测试，我们对不同预处理时间对ZnO薄膜晶体结构、光学性质和表面形貌的改善效果进行了分析比较。探究发现，ZnO薄膜各项性质表现并没有随预处理时间增长而愈良好，最终得出的最优化氮化预处理时间为10分钟。

另外，我们也对MgZnO合金的相分离现象进行了初步探究。为了得到高Mg组分的单晶相的纤锌矿MgZnO合金，我们利用MBE在c面 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 衬底上制备了短周期生长的ZnO/MgO超晶格薄膜，由于原子的自发扩散和各层电子能带结构的相互影响使其成为等效MgZnO合金薄膜。为了达到控制调节合金等效能带宽度的目的，对于不同的样品我们对ZnO层和MgO层的生长时间比进行了调控。首先利用XRD测试样品的晶相分离情况。通过对测试结果的对比分析，发现间隔生长并没有因为ZnO层的牵制作用使得MgO层能在极短的生长周期内保持纤锌矿的结构，最终导致MgZnO合金薄膜依然存在相分离现象。其中ZnO层和MgO层的生长晶向分别为纤锌矿[0002]和岩盐矿[111]，因此我们可以得知MgO层的生长继承了衬底和ZnO牵制层的六角对称性，然而其结构是岩盐矿(111)而不是纤锌矿(0001)的构建。对此我们需要探寻更多的衬底晶面获得高Mg组分高晶体质量的纤锌矿相的MgZnO合金。

**关键词：**MBE；界面预处理；Si(100)衬底；氮化；MgZnO；能带工程

## Abstract

ZnO thin films were grown on Si(100) substrate by plasma assisted MBE. In order to avoid the crack caused by the difference of thermal coefficient of expansion between ZnO and Si, the growth was carried out at room temperature. As there are mismatch of structure symmetry and lattice constant and charge imbalance between Si substrate and ZnO, it is hard to achieve high quality in the ZnO thin film growth. To solve this problem and improve the quality of the RT-ZnO thin film, the Si (100) substrates were pretreated with nitridation, oxidation, and depositions of Mg or Zn. The influence of different pretreatments on the surface morphology, optical property and crystal structure of the overgrown ZnO layers was investigated by atomic force microscopy, photoluminescence and X-ray diffraction respectively. From the analysis of XRD detection, we found that nitridation pretreatment had better effect on tensile stress relief than oxidation and Zn-pretreatment and extra compressive stress might be induced possibly due to the formation of MgO interlayer for the Mg-pretreatment. Additionally, the wurtzite ZnO (0002) peak of the nitrided sample has the strongest relative intensity (7.31) and the smallest full-width at half-maximum (FWMH) ( $0.1224^\circ$ ), respectively. Apparently, in our experiments, nitridation pretreatment was more conducive to improve the crystallization of the ZnO film. In terms of the optical property, there are obvious intensity enhancement and blue shift in the near band emission from the nitrided sample, which can be attributed to the increasing of near band radiation probability caused by the crystalline improvement, and the reduction of irradiative combination associated with defects and stress. For the other three samples, we can hardly observe UV emission in their PL spectra. We believed that these three pretreatments had introduced a mass of intrinsic defects in the ZnO thin films, which acted as irradiative combination centers. As for the surface morphology, it was revealed that the crystal columns in the nitrided sample had more regular shape and more uniform size. In addition, the RMS of the nitrided sample was obviously improved. This was in accordance with the crystalline improvement mentioned previously. In summary, the nitridation pretreatment would improve the crystal

quality of the ZnO thin film in all aspect including surface morphology, optical property and crystal structure.

We have made an interpretation for distinct influence of different pretreatments on the overgrown ZnO thin films in the respects of interface component and charge balance respectively. Firstly, in order to find out the concrete impact of different modifications at the ZnO/Si interface, Auger electron depth spectroscopy (AEDS) was carried out for all samples. Transition zones were found in all samples, indicating the coexistence of O and Si namely an amorphous  $\text{SiO}_x$  thin layer. By comparison, we found that all modifications including nitridation, oxidation and depositions of Mg or Zn are to suppress the oxidation of Si substrate surface. It was worth noting that nitridation modification was the most effective with the thinnest amorphous layer and the most abrupt interface. Therefore, the nitridation pretreatment has provided a better template for the overgrown ZnO thin flim, which would account for the promoted crystal quality. As shown in the interface bonding model, we also found that nitridation offerd an ideal transition from Si substrate to the epitaxied ZnO thin flims. This will undoubtedly eliminate the harmful influence of interface mismatch on the ZnO growth.

We have investigated the influence of the nitridation pretreatment time on the crystal quality of ZnO thin film. The influence of different nitridaiton pretreatment time on the surface morphology, optical property and crystal structure of the overgrown ZnO layers was investigated by atomic force microscopy, photoluminescence and X-ray diffraction respectively. The crystal quality of the ZnO thin films have not been found to be better as the nitridation pretreatment time prolonged. The optimal nitridation pretreatment time was identified at 10 mins.

In addition, we also make an investigation into the phase segregation of the MgZnO alloy. In order to achieve single phase wurtzite MgZnO alloy with high Mg component ratio, we have fabricated short cycle ZnO/MgO superlattice thin film with ulturthin layer thickness on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (111) subatrate by plasma assisted MBE. The ZnO/MgO superlattice thin flim was expected to convert to quasi MgZnO alloy because of the atom diffusion. The growth time of ZnO layer and MgO layer were

adjusted to control the phase segregation of the MgZnO alloy. XRD test was carried out to detect the phases of all the samples. As revealed in the test, phase segregation still existed. The MgO layer has not inherited the wurtzite structure of the ZnO layer in the ultrathin thickness. As shown from the diffraction peak, crystal growth orientation for different phases were wurtzite [0001] and rocksalt [111] respectively. Therefore we could confirm that growth of MgO layer had just inherited the hexagonal symmetry rather than the wurtzite structure of ZnO layer. More attempts were necessary to fabricate single phase wurtzite MgZnO alloy with high Mg component ratio.

**Key words:** MBE; Si (100) substrate; pretreatment; nitridation; MgZnO; bandgap engineering



# 目 录

<b>第一章 绪论</b>	<b>1</b>
1.1 引言	1
1.2 ZnO 的晶体结构	1
1.3 ZnO 的能带结构及其光学性质	2
1.4 ZnO 的掺杂性质	3
1.4.1 ZnO 的 n 型掺杂	3
1.4.2 ZnO 的 p 型掺杂	4
1.5 ZnO 的能带工程-合金	6
1.6 ZnO 材料的应用	7
1.7 本文的主要工作	7
参考文献	9
<b>第二章 实验技术和表征方法</b>	<b>12</b>
2.1 引言	12
2.2 薄膜制备技术	12
2.2.1 分子束外延生长 (MBE)	12
2.2.2 等离子源 (plasma source)	16
2.3 薄膜表征技术	17
2.3.1 反射高能电子衍射 (RHEED)	17
2.3.2 X 射线衍射 (XRD)	19
2.3.3 原子力显微镜 (AFM)	22
2.3.4 光致发光谱 (PL)	23
2.3.5 俄歇电子能谱 (AES)	24
2.3.6 吸收能谱	25
参考文献	27

<b>第三章 衬底表面预处理对 Si(100)上外延 ZnO 薄膜的影响.....</b>	<b>28</b>
3.1 引言.....	28
3.2 ZnO 薄膜样品的制备与测试.....	29
3.3 ZnO 薄膜的晶体结构质量.....	30
3.4 ZnO 薄膜的表面形貌.....	32
3.5 ZnO 薄膜的光学特性.....	33
3.6 不同预处理对于 ZnO 薄膜与 Si 衬底生长界面的影响.....	34
3.7 氮化衬底表面预处理时间的优化.....	36
3.8 小结.....	38
参考文献.....	40
<b>第四章 蓝宝石衬底上外延生长 MgZnO 合金的研究.....</b>	<b>42</b>
4.1 引言.....	42
4.2 等效 MgZnO 合金薄膜的制备与测试.....	43
4.3 等效 MgZnO 合金薄膜的禁带宽度测试.....	43
4.4 等效 MgZnO 合金薄膜的晶格结构的测试分析.....	45
4.5 小结.....	46
参考文献.....	47
<b>第五章 总结与展望.....</b>	<b>49</b>
<b>硕士期间发表的论文.....</b>	<b>51</b>
<b>致 谢.....</b>	<b>52</b>

## Contents

<b>1.Introduction.....</b>	<b>1</b>
1.1 Foreword about zinc oxide.....	1
1.2 Crystal structure of ZnO.....	1
1.3 Energy band gap sturcture and optical properties of ZnO.....	2
1.4 Properties of doping ZnO.....	3
1.4.1 n-type doping of ZnO.....	3
1.4.2 p-type doping of ZnO.....	4
1.5 Energy band engineering of ZnO.....	5
1.6 Aplication of ZnO.....	7
1.7 Contents of the paper.....	7
References.....	9
<b>2.The growth and characterization methods.....</b>	<b>12</b>
2.1 Foreword.....	12
2.2 Growth methods of film.....	12
2.2.1 Molecular beam epitaxy (MBE).....	12
2.2.2 Inductively coupled plasma (ICP).....	16
2.3 Methods of characterization.....	17
2.3.1 Rheed reflection high-energy electron diffraction(RHEED).....	17
2.3.2 X-ray diffraction(XRD).....	19
2.3.3 Atomic force microscope(AFM).....	22
2.3.4 Photoluminescence(PL).....	23
2.3.5 Auger electron spectroscopy (AES).....	24
2.3.6 Absorpbtion spectrum.....	25
References.....	27
<b>3.Influence of substrate surface pretreatment on ZnO thin film.....</b>	<b>28</b>

3.1 Introduction.....	28
3.2 Growth and detection of ZnO thin film.....	29
3.3 Crystal quality of ZnO thin film.....	30
3.4 Surface morphology of ZnO thin film.....	32
3.5 Optical properties of ZnO thin film.....	33
3.6 The component at the growth interface.....	34
3.7 Time optimizing of nitridation pretreatment.....	36
3.6 Conclusion.....	38
References.....	40
<b>4.Research on the energy band engineering of ZnO.....</b>	<b>42</b>
4.1 Introdcution.....	42
4.2 Fabrication of quasi MgZnO alloy.....	43
4.3 Analysis of the bandgap energy.....	43
4.4 Crystal sturcture of the quasi MgZnO alloy.....	45
4.5 Conclusion.....	46
References.....	47
<b>5.Summary and prospect.....</b>	<b>49</b>
<b>Appendix.....</b>	<b>51</b>
<b>Acknowledgements.....</b>	<b>52</b>

## 第一章 绪论

### 1.1 引言

最近几年, 氧化锌 (ZnO) 由于高品质衬底的采用和其P型掺杂的初步实现以及铁磁性的研究又重新获得了广泛的关注。它是一种II-VI族二元宽禁带直接带隙半导体化合物。较之传统半导体材料, 它拥有更加优越的耐高温、导热、高介电常数及高载流子饱和漂移速度等物理特性。氧化锌在室温下所具有的3.37eV直接禁带宽度, 虽然在光电子器件应用领域与GaN有所重叠, 但也有其不可替代的优点。氧化锌因其更加简单的晶体生长技术获得了较GaN基光电器件更为低价的制造成本。氧化锌拥有高达60meV的激子束缚能使其在室温下或更高温度下可以实现稳定高效的激子辐射复合和较低的激射阈值, 加之其高晶体品质体材料的成功制备使其在短波长发光二极管(LEDs)<sup>[1]</sup>、短波长激光器<sup>[2]</sup>、紫外光探测器<sup>[3]</sup>、太阳能电池<sup>[4]</sup>等光电器件领域展现出优越的应用前景。

### 1.2 ZnO 的晶体结构

通常二元II-VI族化合物半导体具有立方闪锌矿或是六角纤锌矿晶体结构<sup>[5]</sup>, 在这些晶相中每一个阴离子都被位于正四面体顶点上的四个阳离子围绕, 反之亦然。这种四面体的结合形式是典型的 $sp^3$ 共价键结合, 但是这些材料的键合中也同时含有一定的离子键成分。ZnO是一种离子性位于共价键和离子键边界的II-VI化合物半导体。ZnO能够形成的晶体结构有六方纤锌矿(B4)、立方闪锌矿(B3)和四方岩盐结构(B1), 如图1.1所示<sup>[6]</sup>。在通常条件下, ZnO的热力学稳定相是纤锌矿结构。立方闪锌矿相的ZnO只有在立方对称的衬底上才可以制备得到<sup>[7]</sup>, 而岩盐矿结构需要通过相当高的外界压强(9GPa)<sup>[8]</sup>才可以获得。对应ZnO的纤锌矿、闪锌矿、岩盐矿三种晶格结构在单个的原胞体积内所包含的基态总能量, 已经有很多研究利用第一性原理对其进行了计算<sup>[9]</sup>。对比显示, 无论应用何种近似进行计算, 纤锌矿都可以得到最低的基态能, 所以其热力学稳定性要高于闪锌矿和岩盐矿。

ZnO的纤锌矿结构拥有六角对称的原胞, 此结构所对应的空间群为 $C_{6v}^4$ 或称

为 $P6_3mc$ ，它拥有两个晶格常数 $a$ 和 $c$ 。这种结构包含两个相互嵌套的六方密排晶格，在理想的纤锌矿结构中这两套晶格沿 $c$ 轴方向位移 $u=3c/8$ 距离错开。晶胞中每套晶格包含四个原子，每一个二族元素原子被四个六族元素原子包围，反之亦然，并且四个周围原子分别位于四面体的顶点<sup>[10]</sup>。在 $Zn-O$ 四面体结构中 $c$ 轴方向上的共价键长为 $0.196nm$ ，其他三个方向上的共价键长约为 $0.198nm$ ，比 $c$ 轴方向大。 $Zn$ 原子在 $c$ 轴方向上的分布不对称，其分布偏向于从 $O$ 晶面指向 $Zn$ 晶面，即 $Zn$ 极化面， $(0001)$ 面；远离 $Zn$ 晶面指向 $O$ 晶面，即 $O$ 极化面， $(000\bar{1})$ 面。因此，存在一个极性 $c$ 轴，因为最低的表面结合能使得 $ZnO$ 薄膜具有 $c$ 轴择优生长特性。然而， $ZnO$ 薄膜是否能够 $c$ 轴择优生长，关键看薄膜和衬底的晶格是否匹配。如果衬底表面原子间距和面间距都与 $ZnO$ 的原子间距和面间距相近， $ZnO$ 薄膜的微晶取向较好。对于 $ZnO$ 晶体的六方密排晶格，其晶格常数实验测量值分别为 $a=0.32475nm$ 、 $c=0.52042nm$ ，比例常数 $c/a=1.593$ <sup>[11]</sup>。在实际的 $ZnO$ 晶体中纤锌矿结构会偏离理想的分布组成，其中 $c/a$ 比例以及参数 $u$ 都会随之变化。需要强调的是，参数 $u$ 的值与 $c/a$ 的比值有密切的关系。当 $c/a$ 减小时，参数 $u$ 的值会因为长程极性力的作用而导致的原子结合四面体角度的变化而变大，其关系为 $u = (1/3)(a^2/c^2) + 1/4$ <sup>[12]</sup>。其中 $c/a$ 的比值也会受到两种组分的电负性的影响。

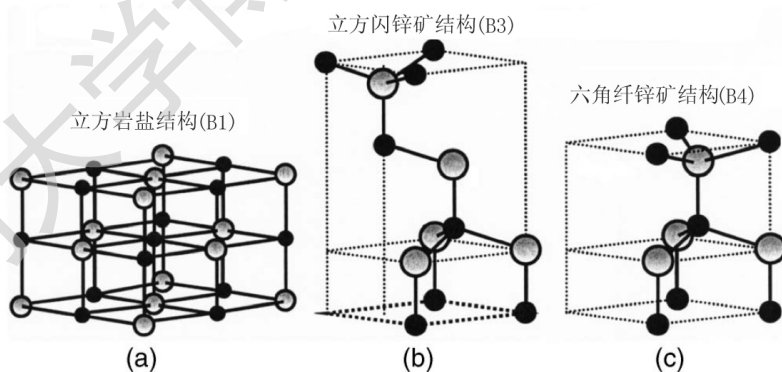


图1.1 氧化锌的三种结构示意图：(a)岩盐结构 (c)闪锌矿结构 (c)纤锌矿结构

### 1.3 ZnO 的能带结构及其光学性质

半导体的能带结构对决定其实际应用有至关重要的作用。近几年将 $3d$ 能级作为价带能级计算，考虑了他们对 $s$ 态和 $p$ 态产生的对价带的影响，得到了一些与实

验结果相符合的结果。纤锌矿ZnO的导带具有 $\Gamma_7^c$ 对称性是类s态的,而价带是类p态的,并且因为晶体场和自选轨道之间的作用分裂为三个子带<sup>[13]</sup>。因此,带边吸收和发射光谱由这三个价带子带的跃迁主导。相应的自由激子也有三种A(对应于重空穴)、B(对应于轻空穴)以及C(对应于晶体场分裂能带)。

ZnO在室温下的禁带宽度为3.37eV,其对应的发光波长为近紫外光波长(368nm),加之自由激子较高的激子束缚能(高达60meV),使ZnO在室温下保持较高的自由激子浓度,适合高温器件的应用。理论上这使得ZnO紫外光和蓝光LED和激光器等光电子器件应用方面有着极大应用前景,因此近几年ZnO引起了各个研究机构学者对其性能研究开发的浓厚兴趣。近来的研究表明,ZnO的发光光谱一般包括380nm左右的近紫外发光峰和520nm左右的黄绿光发光包,其发光机制目前还没有统一的定论,一般认为近紫外发光源于带边自由激子或束缚激子的辐射复合跃迁,近紫外光也可能产生于电子从次能谷到浅缺陷能级的跃迁,黄绿发光是由于ZnO制备过程中的本征缺陷造成的<sup>[14][15]</sup>。ZnO中的缺陷包括锌空位( $V_{Zn}$ )、氧空位( $V_O$ )、锌间隙( $Zn_i$ )、氧间隙( $O_i$ )等,缺陷发光可能是由于电子从 $V_O$ 形成的施主能级跃迁到 $V_{Zn}$ 形成的受主能级,从缺陷能级到价带的跃迁或者从导带底到缺陷能级的跃迁以及从导带底到受主能级和施主能级价带顶的跃迁。

## 1.4 ZnO 的掺杂性质

ZnO 在各种短波长光电子器件中有很大的应用潜力,而要挖掘其应用潜力稳定高质量的n型和p型掺杂都是必不可少的。然后像其他宽禁带半导体如GaN和II-VI组化合物半导体ZnS、ZnSe等一样,对于ZnO这样的极性半导体的掺杂依然是一个很大的挑战。ZnO的n型掺杂比较容易实现,而p型掺杂比较困难。

### 1.4.1 ZnO 的 n 型掺杂

纤锌矿结构的ZnO由于化学计量比偏离而导致了O空位( $V_O$ )和Zn间隙原子( $Zn_i$ )等本征缺陷的存在,这使得ZnO晶体自然的具有n型导电的性质。未掺杂的ZnO晶体甚至有高达 $10^{21}\text{cm}^{-3}$ 电子浓度的n型导电<sup>[16]</sup>。对于未掺杂ZnO中施主是 $V_O$ 和 $Zn_i$ 现在依然存在争议。第一性原理计算表明这两种缺陷都没有在禁带中引入

浅施主能级<sup>[17]</sup>。然而Look<sup>[18]</sup>等人却声称Zn<sub>i</sub>拥有30-50meV的电离能，是晶体中主导的施主杂质。也有研究者表明，不可避免掺入的H元素才是ZnO表现出n型导电的原因，它引入了电离能为30meV的浅施主能级<sup>[19]</sup>。

相对于p型掺杂，ZnO的n型掺杂比较容易实现。利用Al、Ga和In等III族元素替位Zn原子以及利用Cl和I等VII族元素原子替位O原子都可以用来得到n型掺杂<sup>[20]</sup>。很多课题已经利用Al、Ga和In掺杂得到了高质量，高电导率的n型ZnO薄膜<sup>[21]</sup>。Myong等<sup>[21]</sup>用光学辅助MOCVD系统生长了Al掺杂的ZnO薄膜，其最小的电阻率低至 $6.2 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 。当前，ZnO的n型掺杂已经得到了很好的研究发展。n型ZnO已经被成功应用至LED的n型层和光伏器件中的透明导电薄膜。

#### 1.4.2 ZnO 的 p 型掺杂

正如前述提到的，宽禁带半导体ZnO的p型掺杂是很难获得的。这种困难可能源自于很多原因。掺杂可能会被本征缺陷V<sub>O</sub>和Zn<sub>i</sub>或者是背景H掺杂所补偿。p型掺杂物质的固溶度比较低也是一个可能的原因<sup>[22]</sup>。深掺杂能级也会阻止浅受主能级的形成。现在所知的ZnO受主的杂质有I族元素例如Li、Na以及K，还有Cu、Ag、Zn空位以及V族元素例如N、P以及As等。然而很多元素只能形成深能级对于p型导电贡献不大。最有希望获得稳定的p型掺杂的是V族元素，尽管理论计算显示其很难形成浅受主能级。

ZnO的p型掺杂可以通过I族元素例如Li、Na和K替位Zn原子<sup>[23]</sup>或者V族元素例如N、P和As原子替位O原子来形成。计算显示I族元素掺杂可以形成更浅的受主能级，比V族元素更适合用来进行p型掺杂。然而，由于I族元素的原子半径很小，使其更倾向于形成间隙原子而不是替位原子，从而显示施主特性。并且，Na和K所形成的键长要远大于Zn-O键长(0.193nm)，从而导致晶格应力的和更多本征缺陷的产生，对p型掺杂产生补偿，而对于V族元素的掺杂同样也会有键长不匹配的问题。很多实验显示N是对ZnO进行p型掺杂的最佳选择，因为相比于其他V族元素，N掺杂可以形成最小的电离能，并且不会形成N原子替位Zn原子(N<sub>Zn</sub>)，并且其形成的受主能级中心也相对较为稳定。

对ZnSe的氮化成功也为ZnO的氮化掺杂提供了有利的帮助。很多课题组尝试了不同的方法氮化ZnO从而形成稳定的浅受主能级。NH<sub>3</sub>、NO和N<sub>2</sub>等都被用来作



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库